

MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):

(19) 【日本国特許庁】
(JP)

(19)[Japanese Patent Office]
(JP)

(12) 【公開特許公報】
(A)

(12)[A laid-open (kokai) patent application number]
(A)

(11) 【特許出願公開番号】
特開平 4-214757

(11)[Patent application laid-open (kokai) number]
Unexamined Japanese Patent 4-214757

(43) 【公開日】
平成 4 年 (1992) 8 月 5 日

(43)[Date of disclosure]
August 5th, Heisei 4 (1992)

(51) 【Int. Cl. 5】
C08L 67/02
C08G 63/199
C08J 5/18
C08K 3/32

(51)[Int.Cl.5]
C08L 67/02
C08G 63/199
C08J 5/18
C08K 3/32

5/52
//C08L 67 : 00

5/52
//C08L 67:00

【識別記号】
NMW
CFD
KJS
KKD

[Identification symbol]
NMW
CFD
KJS
KKD

【序内整理番号】
7211-4J
8517-4F
7167-4J
7167-4J

[An internal arrangement number]
7211-4J
8517-4F
7167-4J
7167-4J

FI

FI

【技術表示箇所】

[Technology presentation part]

【審査請求】

未請求

[Request for examination]

UNREQUESTED

【請求項の数】 1**[NUMBER OF CLAIMS]** One**【全頁数】** 6**[Total Pages]** Six**(21) 【出願番号】**

特願平 2-401542

(21)[Application number]

Japanese Patent Application No. 2-401542

(22) 【出願日】

平成 2 年 (1990) 12 月 12 日

(22)[Filing date of application]

December 12th, Heisei 2 (1990)

(71) 【出願人】**(71)[Applicant]****[000108856]**ダイアホイルヘキスト株式会社
東京都千代田区丸の内 2 丁目 3
番 2 号**[000108856]**

Diagram foil Hoechst K.K.

(72) 【発明者】増田 成裕
神奈川県横浜市緑区鶴志田町
1000 番地
ダイアホイル株式会社中央研究
所内**(72)[Inventor]**

Masuda Narihiro

(74) 【代理人】弁理士 長谷川 一 (外 1 Patent attorney Hasegawa Hajime (et al.)
名)**(74)[Representative]****(54) 【発明の名称】**ポリ-1, 4-シクロヘキサ
ンジメチレンテレフタレートフ
イルム**(54)[TITLE]**Poly- 1,4- cyclo hexane dimethylene
terephthalate film**(57) 【要約】****(57)[Summary]****【目的】**コンデンサー用および電気絶
縁体用として有用なフィルムを**[OBJECT]**A film useful as the object for condensers and
an object for electrical insulators is provided.

提供する。

【構成】

チタン化合物をチタン元素換算で5~200ppm含有し、かつ、正リン酸、亜リン酸およびこれらのエステル誘導体から選ばれた化合物の少なくとも1種以上を、リン元素とチタン元素とのモル比(P/Ti)が1.0~3.0となるよう含有してなるポリ-1,4-シクロヘキサンジメチレンテレフタレートフィルム。

[SUMMARY OF THE INVENTION]

5-200 ppm of titanium compounds are contained by titanium element conversion.

And, the poly-1,4-cyclohexane dimethylene terephthalate film which contains at least one of the compound chosen out of ortho-phosphoric acid, phosphorous acid, and these ester derivatives so that the molar ratio (P/Ti) of a phosphorus element and a titanium element may be set to 1.0-3.0.

【特許請求の範囲】

[CLAIMS]

【請求項1】

チタン化合物をチタン元素換算で5~200ppm含有し、かつ、正リン酸、亜リン酸およびこれらのエステル誘導体から選ばれた化合物の少なくとも1種以上を、リン元素とチタン元素とのモル比(P/Ti)が1.0~3.0となるよう含有してなるポリ-1,4-シクロヘキサンジメチレンテレフタレートフィルム。

[CLAIM 1]

5-200 ppm of titanium compounds are contained by titanium element conversion.

And, the poly-1,4-cyclohexane dimethylene terephthalate film which contains at least one of the compound chosen out of ortho-phosphoric acid, phosphorous acid, and these ester derivatives so that the molar ratio (P/Ti) of a phosphorus element and a titanium element may be set to 1.0-3.0.

【発明の詳細な説明】

[DETAILED DESCRIPTION OF INVENTION]

【0001】

[0001]

【産業上の利用分野】

本発明は、電気絶縁材料およびコンデンサー用として有用なポリエステルフィルムに関する。

[INDUSTRIAL APPLICATION]

This invention relates to a polyester film useful as an electrical insulation material and an object for condensers.

【0002】

[0002]

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】

ポリマー、4-シクロヘキサンジメチレンテレフタレート（以下、PCTと略す）は、ポリエチレンテレフタレート（以下、PETと略す）と比べ融点およびガラス転移点温度が高い特徴を有し、PCTフィルムを用いたコンデンサーは、PETフィルムコンデンサーよりも電気特性が高い温度領域まで維持され、高温でも絶縁破壊強度が優れること、高温、高湿下での耐久性にも優れることが知られている（Soc. Plastics Engrs. J. Vol. 17 1083 (1961), Insulation. April 36 (1961)）。

[0003]

かかる特性を有するPCTフィルムではあるが、実際にコンデンサー用フィルムや電気絶縁材料として用いたときにいくつかの問題点が生じる。すなわち、コンデンサー用フィルムおよび電気絶縁材料の電気特性の代表的なものとして、耐電圧特性および静電容量と電気抵抗との積、すなわち「CR値」と呼ばれる特性があり、これらの特性は、主にポリマー中に存在する触媒残渣などの金属の量に依存し、金属量が多い場合には、特に高温でのCR値が低下する。この傾向はPCTフィルムの場合、特に顕著である。一般にPCTの重合触媒としてチタン系の化合物が用いられるが、この場合、溶融時に重合度が低下する問題があり、上記課題を鑑みた改良が必要であった。

[A PRIOR ART and a PROBLEM ADDRESSED]

Poly-1,4-cyclohexane dimethylene terephthalate (abbreviated to PCT hereafter) has the characteristic that a melting point and glass transition point temperature are high, compared with a polyethylene telephthalate (abbreviated to PET hereafter).

The condenser using PCT film is maintained to the temperature area where an electrical property is higher than PET film capacitor. It is known that it is excellent also in the durability under that dielectric breakdown strength is excellent also in high temperature, high temperature, and a high humidity. (Soc. Plastics Engrs. J. Vol. 17 1083 (1961) and Insulation. April 36 (1961)).

[0003]

It is PCT film which has such characteristics.

However, when actually using as the film for condensers, or an electrical insulation material, a some problem arises.

As a typical thing of the electrical property of the film for condensers, and an electrical insulation material, it is the product of withstand voltage characteristics and an electrostatic capacitance, and an electrical resistance. That is, there are characteristics called "CR value". It depends on metal quantity, such as catalyst residuum which mainly is present in a polymer, for these characteristics.

When there are many amounts of metal, CR value in high temperature reduces in particular.

This tendency is remarkable when it is PCT film.

The compound of a titanium group is generally used as a polymerization catalyst of PCT.

However, there is a problem on which degree of polymerization reduces in this case at the time of melting.

Improvement which took the example in the above subject was necessary.

[0004]**[0004]**

【課題を解決するための手段】
 本発明者は、上記課題に鑑み、鋭意検討した結果、ある特定量のチタン化合物およびある特定のリン化合物をある特定量用いることにより、重合度の低下が抑制でき、電気絶縁体およびコンデンサー用として有用なポリエステルフィルムが得られるこを見いだし、本発明を完成するに至った。すなわち本発明の要旨は、チタン化合物をチタン元素換算で 5~200ppm 含有し、かつ、正リン酸、亜リン酸およびこれらのエステル誘導体から選ばれた化合物の少なくとも 1 種以上を、リン元素とチタン元素とのモル比 (P/Ti) が 1.0~3.0 となるよう含有してなるポリ-1,4-シクロヘキサンジメチレンテレフタレートフィルムに存する。

[0005]

以下、本発明を詳細に説明する。本発明の PCT フィルムは、その酸成分の 90 モル%以上、好ましくは 95 モル%以上がテレフタル酸で構成されたものである。テレフタル酸成分が 90 モル%未満では、耐熱性が損なわれる。10 モル%以下の割合であれば、酸成分として、イソフタル酸、2,6-あるいは 2,7-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、 α -ヒドロキシ安息香酸等の芳

[SOLUTION OF THE INVENTION]

This inventor inquired earnestly in view of the above subject.

By as a result using a certain specific amount of the titanium compound of a certain specific amount, and a certain specific phosphorus compound, the reduction of degree of polymerization could be suppressed and it came to find out that a useful polyester film is obtained as an electrical insulator and an object for condensers, and to complete this invention. That is, the essential point of this invention contains 5-200 ppm of titanium compounds by titanium element conversion.

And, it consists in the poly-1,4-cyclohexane dimethylene terephthalate film which contains at least one of the compound chosen out of ortho-phosphoric acid, phosphorous acid, and these ester derivatives so that the molar ratio (P/Ti) of a phosphorus element and a titanium element may be set to 1.0-3.0.

[0005]

Hereafter, this invention is explained in detail. PCT film of this invention is 90 mol% or more of the acid component.

Preferably, 95 mol% or more consisted of terephthalic acid.

Heat resistance is impaired if a terephthalic acid component is less than 90 mol%.

If it is 10 mol% or less in ratio, the dicarboxylic acid which consists of only carbons, such as aromatic hydroxy acid, such as aromatic dicarboxylic acids, such as an isophthalic acid, 2,6- or 2,7-naphthalene dicarboxylic acid, and 4,4'-diphenyl dicarboxylic acid, and α -hydroxybenzoic acid, hydrogen, and oxygen can be used as an acid component. As a glycol component, it is 97 mol% or more

香族ヒドロキシ酸など炭素、水素、酸素だけで構成されるジカルボン酸を使用することができる。またグリコール成分としては、通常、97 モル%以上、好ましくは99 モル%以上が 1, 4-シクロヘキサンジメタノールであり、97 モル%未満では耐熱性が損なわれる。なお、3 モル%以下の割合であればエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブantanジオール等の炭素、水素、酸素だけで構成されるジオールを使用することができる。1, 4-シクロヘキサンジメタノールのシス体とトランス体との比は特に限定されるものではないが、シス体／トランス体=4/6~0/10 の範囲が好ましい。

[0006]

本発明に用いる PCT の重合にはチタン系触媒が使用され、チタン系触媒としてはチタン酸アルキルエステルが最も好ましい。これらの化合物の具体例としては、 $Ti(OC_4H_9)_4$, $Ti(OC_3H_7)_4$, $Ti(OC_2H_4OH)_4$ 等が挙げられる。本発明で用いるチタン化合物の量は、最終的に得られる PCT フィルム中、チタン元素換算で 5~200ppm、好ましくは 10~150ppm、さらに好ましくは 20~100ppm の範囲である。この量が 5ppm 未満では、重合時間の延長を要し、また 200ppm を超えると、重合中に熱分解反応が同時に進行するため重合度が上がらなくなる。さらにチタン化合物は、初めに全量添加し

usually again.

Preferably, 99 mol% or more is 1,4-cyclohexane dimethanol.

Heat resistance is impaired if it is less than 97 mol%.

In addition, if it is 3 mol% or less in ratio, the diol which consists of only carbons, such as an ethylene glycol, a propylene glycol, and 1,4-butanediol, hydrogen, and oxygen can be used.

In particular the ratio of the cis object of 1,4-cyclohexane dimethanol and a trans object is not limited.

However, the range of a cis / trans =4/6 - 0/10 is preferable.

[0006]

A titanium group catalyst is used for polymerisation of PCT used for this invention, and titanic acid alkyl ester is the most preferable as a titanium group catalyst.

As an example of these compounds, $Ti(OC_4H_9)_4$, $Ti(OC_3H_7)_4$, $Ti(OC_2H_4OH)_4$, etc. are mentioned.

It is titanium element conversion in PCT film finally obtained, and the quantity of the titanium compound used with this invention is 5-200 ppm. Preferably, it is 10-150 ppm. More preferably, it is the range of 20-100 ppm. If this quantity is less than 5 ppm, extension of the polymerisation time is required.

Moreover when exceeding 200 ppm, since thermolysis reaction advances simultaneously in polymerisation, degree of polymerization will stop going up.

Furthermore whole quantity addition of the titanium compound may be carried out first.

However, the method added in 2 steps or more for the object which controls a rate of polymerization may be used.

てもよいが、重合速度をコントロールする目的で2回以上に分けて添加する方法を用いてよい。なお、添加したチタン化合物は、反応系内で様々な形に変化するものであり、最終的に生成したポリマー中には初期に添加したものとは異なる化合物で存在する可能性がある。

[0007]

本発明で用いるPCTの重合方法は、溶融重合を行って、ある程度重合度を上げた後、固相重合を行って固有粘度を0.70～1.50となるように重合することにより、PCTの熱劣化を防ぐことができ好ましい。この場合、溶融重合・固相重合共に公知の重合方法を用いることができ、溶融重合の終了時点の固有粘度は0.3～0.6程度が適当である。本発明のPCTフィルムには、滑り性を付与するために、通常、PCTに対し不溶で不活性な微粒子を含有させる。この微粒子は、非晶質シリカ、球状シリカ等の二酸化ケイ素、架橋高分子微粒子、リン酸カルシウムに代表されるリン酸塩などが好ましい。添加する微粒子の平均粒径は0.01～5μmの範囲が好ましく、また添加量はPCTの重量に対して0.05～0.5%が好ましい。さらにこれらの微粒子をPCTに添加する方法は、溶融重合の初期に添加してもよく、前述した固相重合後のPCTに対し、溶融混線によって添加する方法も採用できる。

In addition, the added titanium compound changes to various forms within a reaction system.

In the polymer finally formed, it may be present with the compound different from the thing was added to the initial stage.

[0007]

The polymerisation method of PCT used with this invention performs melting polymerisation, and raises degree of polymerization to some extent. By polymerising so that a solid state polymerization may be performed and intrinsic viscosity may be set to 0.70-1.50 after that, the thermal deterioration of PCT can be prevented and it is preferable.

In this case, a melting polymerisation * solid state polymerization can use the well-known polymerisation method, and 0.3 to about 0.6 are suitable for the intrinsic viscosity at the finishing time of melting polymerisation.

Since to provide slip property, PCT film of this invention is made to contain an insoluble and inactive microparticle to PCT usually.

This microparticle has the preferable phosphate represented by silicon dioxide, such as an amorphous silica and a spherical silica, a crosslinked-polymer microparticle, and the calcium phosphate.

The mean particle diameter of the microparticle to add has the preferable range of 0.01 - 5 micro-m. Moreover 0.05-0.5% of additional amount is preferable to the weight of PCT.

Furthermore the method of adding these microparticles to PCT may be added to the initial stage of melting polymerisation. The method added by the melting cross is also applicable to PCT after the solid state polymerization mentioned above.

[0008]

本発明の PCT フィルムには、正リン酸、亜リン酸およびそれらのエステル誘導体から選ばれた化合物の少なくとも 1 種以上を、リン元素とチタン元素とのモル比 (P/Ti) が、1. 0~3. 0 となるように含有することが必要である。これらのリン化合物の具体的な例としては、正リン酸、亜リン酸およびそれらの低級アルキルモノエステル、ジエステル、トリエステルであり、低級アルキルとは炭素数 1 ~8 までのアルキル基を指すが、エステル数が少ないもの、また低級アルキルであるほど好ましい。これらのリン化合物のいずれか 1 種以上を、重合触媒として用いたチタン系化合物のチタン元素とのモル比 (P/Ti) が最終的に得られるフィルム中で 1. 0~3. 0、好ましくは 1. 1~2. 0 となるように PCT に配合することが必要であり、 P/Ti が 1. 0 未満である場合には、PCT 中にチタン化合物がそのまま残留し、ポリマーの溶融熱安定性の改善効果が薄れてしまうのと同時に、コンデンサ用あるいは電気絶縁体用フィルムとして用いた場合、高温時の CR 値が低下する。また、 P/Ti が 3. 0 を超える場合には、もはやリン化合物の効果は飽和しており、逆に余剰のリン酸や亜リン酸が PCT の重合度を上げ、得られるフィルムの物性に悪影響を及ぼす結果となる。また、これらのリン化合物を PCT フィルムに添加する方法は、溶融重合および固相重合を行った

[0008]

It is necessary for PCT film of this invention for the molar ratio (P/Ti) of a phosphorus element and a titanium element to contain at least one of the compound chosen out of ortho-phosphoric acid, phosphorous acid, and their ester derivatives so that it may be set to 1.0-3.0.

As a concrete example of these phosphorus compounds, they are ortho-phosphoric acid, phosphorous acid and their lower alkyl monoesters, a diester, and tri ester.

A lower alkyl points out the alkyl group to a 1-8C.

However, it is so preferable that it is the thing has the few number of ester, and a lower alkyl. It is 1.0-3.0 in the film with which the molar ratio (P/Ti) with the titanium element of the titanium group compound using any 1 or more kinds of these phosphorus compounds as a polymerization catalyst is finally obtained.

It is necessary to compound with PCT so that it may preferably be set to 1.1-2.0.

When P/Ti is less than 1.0, a titanium compound remains as it is in PCT.

With the improvement effect of the melting thermal stability of a polymer fading, simultaneously, when using as the object for condensers, or a film for electrical insulators, CR value at the time of high temperature reduces.

Moreover, when Ti exceeds $P/3.0$, the effect of a phosphorus compound is already saturated.

Conversely it becomes the result which surplus phosphoric acid and surplus phosphorous acid lower the degree of polymerization of PCT, and affects the physical property of the film obtained.

Moreover, the method of adding these phosphorus compounds on PCT film has the preferable method which the intrinsic viscosity which performed melting polymerisation and the solid state polymerization compounds by the melting cross to PCT in the range of 0.70-1.50.

The phosphorus compound used with this invention is a liquid usually.

Therefore the high concentration containing of the phosphorus compound is beforehand

固有粘度が 0.70~1.50 の範囲にある PCT に対して、溶融混線により配合する方法が好ましい。本発明で使用するリン化合物は、通常、液体であるので、溶融製膜時に添加する方法よりも、あらかじめリン化合物を高濃度含有する、いわゆるマスター パーツを希釈して使用する方法が、ハンドリングの点あるいは、製膜時の溶融押出の安定性向上の点で好ましい。マスター パーツのリン化合物の配合量は、最終的にフィルムに配合する量の 2~30 倍程度であれば良い。

[0009]

次に、本発明のフィルムの製膜条件について具体的に説明する。ポリマーチップの乾燥は、本発明においては固相重合レジンを多く用いるため、通常、120~150°C の温度で 3~4 時間程度施す。溶融押出しによるシート化は、通常の PET フィルムの製造で用いられる押出機で行うこともできるが、溶融押出し時の熱劣化を低減する目的で、剪断発熱をできるだけ発生させないようにデザインされたスクリューを用いて行うこともできる。また、シート化の際には、いわゆる静電密着法、あるいはエチレングリコールなどのオイルを用いて密着させる、いわゆるオイルパッド法のいずれも採用することができる。一般的には、コンデンサー用フィルムなどの薄いフィルムを製造する場合にはオイルパッド法、電気絶縁体用として 10 μm 以上の厚

carried out from the method added at the time of the melting film production. The method of diluting and using the so-called masterbatch is the point of handling, or is preferable in respect of the stability improvement of the melting extrusion at the time of a film production.

The compounding quantity of the phosphorus compound of a masterbatch should just be about 2 to 30 times of the quantity finally compounded with a film.

[0009]

Next, the film production conditions of the film of this invention are specifically explained.

Drying of a polymer chip uses many solid state polymerization resin in this invention. Therefore, it gives three to about 4 hours at the temperature of 120-150 degree C usually.

The extruder used by production of usual PET film can also perform the sheet-ization by the melting extrusion.

However, it can also perform for the object which reduces thermal deterioration at the time of the melting extrusion, using the screw designed so that a shearing heat-generation might not be made to generate as much as possible.

Moreover, the electrostatic so-called contact method is applicable in the case it being sheet-ization.

Or all of the so-called oil pad method stuck using oil, such as an ethylene glycol, are applicable.

Generally, when manufacturing thin films, such as the film for condensers, an oil pad method is used. When manufacturing the film which has the thickness of 10 or more micro-ms as an object for electrical insulators, the electrostatic contact method is used.

みを有するフィルムを製造する場合には静電密着法が用いられる。

[0010]

かくして得られた未延伸シートは、次の延伸工程に供される。延伸方法としては、ロール方式による縦延伸、次いでテンター方式による横延伸を行う逐時延伸方法が一般的である。縦延伸温度は、通常、85~135°Cの範囲であるが、コンデンサー用等の薄いフィルムの場合には85~110°Cの範囲、電気絶縁体用等の厚さ10 μm以上のフィルムの場合には100~135°Cの範囲から適宜選択される。また、未延伸シートが予熱ロールに粘着する現象が見られる場合には、ロール材質にシリコン、テフロンなどの非粘着材を使用することにより対処できる。縦延伸倍率は、通常、2.6~5.0倍の範囲である。横延伸は、延伸倍率を、通常、3.0~5.0倍、好ましくは3.5~4.5倍の範囲から選び、延伸温度は100~135°Cの範囲から、設定倍率に対して実質倍率ができるだけ一致するように選択すれば良い。また、縦延伸・横延伸共に、一段で設定した延伸倍率まで延伸するだけでなく、2段階以上に延伸倍率を振り分けて多段延伸することも可能である。

[0011]

このようにして二軸延伸されたフィルムは、熱固定ゾーンで熱固定される。熱固定は、通常、テンター方式が採用され、通

[0010]

The unoriented sheet obtained in this way is used for by the following drawing process.

As the drawing method, the longitudinal drawing by the roll system is common. subsequently, sequential drawing which performs horizontal drawing by the tenter system is general.

The range of the longitudinal drawing temperature is 85-135 degree C usually.

However, in the case of the thin films for condensers etc., in the case of the film of 10 or more micro-ms of the thickness the range of 85-110 degree C, for electrical insulators, etc., it selects from the range of 100-135 degree C suitably.

Moreover, when the phenomenon which an unoriented sheet adheres to a pre-heating roll is seen, it can be coped with by using non-adhering materials, such as a silicon and Teflon, for a material of roll.

A longitudinal draw ratio is a range 2.6 to 5.0 times as many as this usually.

Horizontal drawing is a draw ratio 3.0 to 5.0 times usually.

Preferably, it chooses out of a range 3.5 to 4.5 times as many as this. What is sufficient is just to select drawing temperature from the range of 100-135 degree C so that a multiplying factor may correspond as much as possible substantially to a setting multiplying factor.

Moreover, it not only draws longitudinal drawing * horizontal drawing to the draw ratio set up in 1 step, but it can distribute and carry out the multi-stage drawing of the draw ratio more than at a 2-step.

[0011]

Thus the heat setting of the bi-axial film extended and lengthened is carried out in a heat setting zone.

A tenter system is adopted usually and a heat setting is 150-260 degree C usually.

常、150～260°C、好ましくは180～240°Cの熱風をフィルムに当てて、1秒間ないし3分間施せば良い。また、熱固定の際に、熱収縮率を改善する目的で、フィルムの幅方向に弛緩処理を行うことも可能である。

【0012】

【実施例】

以下、実施例により、さらに具体的に本発明を説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、本発明のフィルム物性は下記の測定方法によって求めた。(1) 重合度の低下率(%) 原料ポリマーチップあるいはフィルム1gをフェノール/テトラクロロエタン=50/50(重量比)の混合溶媒100ml中に溶解し、30°Cにおいて測定した。このときHuggins定数はポリマー組成によらず、すべて一律に0.33として固有粘度を算出し、下記式に従い固有粘度の低下率を求め、重合度の低下率の指標とした。

【0013】

【数1】

(原料ポリマーチップの固有粘度-フィルムの固有粘度)/原料ポリマーチップの固有粘度×100(%)

【0014】

What is sufficient is just to apply a 180-240-degree C hot air to a film preferably, and there to be for no 1 second room and to give 3 minutes.

Moreover, the relaxation process can also be performed to the cross direction of a film in the case it being a heat setting for the object which improves the rate of heat-shrinking.

【0012】

【Example】

Hereafter, an Example further specifically explains this invention.

However, this invention is not limited to the following Examples, unless the essential point is exceeded.

In addition, the film physical property of this invention was calculated with the following measuring method.

(1) Reduction percentage (%) raw material polymer chip or film 1g of degree of polymerization. An above is dissolved in 100 ml of 50/50 (weight ratio) of a phenol / tetrachloroethane = mixed solvents.

It measured in 30 degree C.

At this time, Huggins constant is not based on a polymer composition, but calculates intrinsic viscosity as 0.33 uniformly wholly.

It calculated for the rate of a reduction of intrinsic viscosity according to the following formula, and it made the index of the rate of a reduction of degree of polymerization.

【0013】

【Equation 1】

(Intrinsic viscosity of a raw material polymer chip - Intrinsic Viscosity of Film)/ Intrinsic viscosity *100(%) of a raw material polymer chip

【0014】

(2) It measured by the method according to

(2) 耐電圧 ($V/\mu m$) JIS C 2318 に準じた方法で測定した。この際、 $25 \mu m$ 以上の厚いフィルムの場合には 6. 3. 7 絶縁破壊電圧の項に従い、 $16 \mu m$ 以下の薄いフィルムの場合には 6. 3. 8 絶縁欠陥の項に従って、それぞれ測定した。

[0015]

(3) CR ($\Omega \cdot F$) $16 \mu m$ 以下の薄いフィルムの場合について、マイクロスリッタを用いて切断し $0.5 \mu F$ のコンデンサーとした。このコンデンサーの静電容量 C をゼネラルラジオ社製「RLC デジブリッジ」を用いて、 $1kHz$ 、 $0.3Vrms$ の条件下で測定し、また電気抵抗 R を、横河ヒューレットパッカード社製超絶縁計を用いて、直流 $100V$ を印加した後 1 分後の値を読み取って測定した。これら静電容量 C と電気抵抗 R の積を CR 値 ($\Omega \cdot F$) とした。なお、これらの測定は、 $25^\circ C$ および $125^\circ C$ に設定した恒温槽中にサンプルを 1 時間放置した後、測定した。

[0016]

(4) 体積固有抵抗横河ヒューレットパッカード社の内側電極 $50mm$ 径、外側電極 $70mm$ 径の同心円型電極である 16008A (商品名)を、 $25^\circ C$ および $125^\circ C$ の温度下にフィルムサンプルをセットして設置し、 $100V$ の電圧を印加し、同社の高抵抗計である 4329A (商品名) で試料の体積固有抵抗を測定した。実施例 1 ジカルボン酸成分として

withstand voltage (V/micro-m) JIS C 2318.

In this case, in the case of the thick film of 25 or more micro-ms, in the case of the thin film of 16 or less micro-ms, according to the item of 6.3.7 dielectric breakdown voltages, it respectively measured according to the item of 6.3.8 electrical insulation defects.

[0015]

(3) About the case of the thin film not more than CR(OMEGA) (*F) $16 \mu m$, it cut using the micro slitter, and it made the condenser of $0.5 \mu F$.

Using made by "RLC degi bridge" a general radio company, it is at the conditions of $1kHz$ and $0.3Vrms$, and electrostatic capacitance C of this condenser is measured.

Moreover after impressing electrical resistance R direct current $100V$ using a Yokokawa Hewlett Packard company super-insulation resistance tester, the value after 1 minute was read and measured.

The product of these electrostatic capacitance C and electrical resistance R was made into CR value (OMEGA) (*F).

In addition, these measurements were measured after carrying out 1 hour leaving of the sample in the thermostat set as $25^\circ C$ and $125^\circ C$.

[0016]

(4) Under the temperature of $25^\circ C$ and $125^\circ C$, set a film sample and install 16008A (brand name) which is the concentric circle type electrode of the diameter of $50mm$ of inner side electrodes and the diameter of $70mm$ of ground electrodes volume resistivity Yokokawa Hewlett Packard company.

The voltage of $100V$ is impressed.

The volume resistivity of a sample was measured by 4329A (brand name) which is the high resistant meter of said company.

95 mol% and an isophthalic acid dimethyl are used as an Example 1 dicarboxylic acid

テレフタル酸ジメチルを 95 モル%、イソフタル酸ジメチルを 5 モル%、グリコール成分として cis/trans 比 7/3 の 1, 4-シクロヘキサンジメタノールのみを用い、酸成分とグリコール成分の仕込みモル比を 1. 2 とし、さらに触媒としてテトラブチルチタネートを酸成分に対し 500ppm (得られるポリマー中、チタン元素換算で 50ppm) となるように添加して、重合槽中で攪拌下加熱してエステル交換反応を行った。

【0017】

次いで滑剤として平均粒径 1. 3 μm のサイロイドを、得られるポリマー中 0. 15 重量% となるように添加した後、重縮合を行ない、 $(\eta) = 0. 60$ のポリ-1, 4-シクロヘキサンジメチレンテレフタレート共重合体を得た。このポリマーをチップ化した後、窒素気流下で固相重合を行い、最終的に (η) が 1. 05 のポリエスチル (A) を得た。ポリエスチル (A) の一部を用い、押出機を用いて、正リン酸を添加しつつ溶融押出を行い、チップ化して 0. 133 重量% リン化合物含有マスターバッチ (a) を作成した。このポリエスチルの (η) は 0. 65 であった。

【0018】

得られたマスターバッチ (a) をポリエスチル (A) で 10 倍に希釈してブレンドした後、120°C で 4 時間乾燥して押出機に供し、シート状に溶融押出

component, and only 1,4- cyclohexane dimethanol of the cis/trans ratios 7/3 is used a dimethyl terephthalate as 5 mol% and a glycol component. Preparation molar ratio of an acid component and a glycol component is set to 1.2.

Furthermore as a catalyst, a tetrabutyl titanate is added so that it may be set to 500 ppm (it is 50 ppm by titanium element conversion in the polymer obtained) to an acid component.

It heated while stirring in the polymerisation tank, and transesterification was performed.

【0017】

Subsequently as a lubricating agent, the silo id of mean particle diameter 1.3 micro-m was added so that it might become 0.15 weight% in the polymer obtained. After that, it polycondensed and the poly- 1,4- cyclohexane dimethylene terephthalate copolymer of $=(\eta)$ 0.60 was obtained.

After chip-izing this polymer, the solid state polymerization was performed under the nitrogen air current, and (η) obtained polyester (A) of 1.05 on the last target.

A part of polyester (A) is used. Melting extrusion is performed, adding ortho-phosphoric acid using an extruder. It chip-ized and the phosphorus compound containing masterbatch (a) was prepared 0.133weight%.

(η) of this polyester was 0.65.

【0018】

After diluting and blending the obtained masterbatch (a) 10 times by polyester (A), it dries for 4 hours at 120 degree C, and it uses for to an extruder.
 It is the melting extrusion to the form of a sheet. It maintains at 40 degree C.

し、40°Cに保持し、かつ、全面にエチレングリコールを付着させたドラム上で冷却固化させ、厚さ約 55 μm の未延伸シートを得た。この未延伸フィルムを 100°Cに調節した金属ロール上に接触させて予熱した後、赤外線ヒーターを照射しつつ周速差のあるロール間で 3.1 倍縦方向に延伸した。次いでこのフィルムをテンターに導き、110°Cで 3.6 倍横方向に延伸し、さらに同一テンター内において 220°Cで 30 秒間熱固定を施し、厚さ 5 μm の二軸配向フィルムを得た。得られたフィルムは、耐電圧および高温時の CR 値が高いものであり、しかも、溶融押出時の重合度の低下率も小さいものであった。

And, it is made to cooling-solidify by the drum lifting which made the ethylene glycol adhere entirely.

The unoriented sheet of thickness about 55 micro-ms was obtained.

It drew to the vertical direction 3.1 times between the rolls with a circumferential speed difference, irradiating an infrared rays heater, after having made this unstretched film contact on the metal roll adjusted at 100 degree C and pre-heating it.

Subsequently this film is led to a tenter and it draws in a horizontal direction 3.6 times at 110 degree C.

Furthermore the heat setting during 30 seconds is given at 220 degree C in the same tenter.

The biaxial oriented film of thickness 5 microm was obtained.

The obtained film has a withstand voltage and high CR value at the time of high temperature.

And, the rate of a reduction of the degree of polymerization at the time of the melting extrusion was also small.

[0019]

実施例 2

実施例 1において、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸ジメチルのみを用い、実施例 1と全く同様に重合を行い、(η)が 1.00 のポリエステル (B)を得た。このポリエステルの一部を用いて、実施例 1と全く同様に正リン酸を添加し、リン添加マスター バッチ (b)を作成した。このポリエステルは (η)=0.62 であった。

[0020]

得られたマスター バッチ (b)をポリエステル (B)で 10 倍に希釈してブレンドした後、実施例 1と同様に乾燥・溶融製膜・縦延伸・横延伸・熱固定を

[0019]

Example 2

In Example 1, using only a dimethyl terephthalate as a dicarboxylic acid component, it polymerised completely like Example 1 and ((eta)) obtained polyester (B) of 1.00.

Ortho-phosphoric acid is added completely like Example 1 using a part of this polyester.

The phosphorus addition masterbatch (b) was prepared.

This polyester was ((eta))=0.62.

[0020]

The obtained masterbatch (b) was diluted and blended 10 times by polyester (B). After that, the dry * melting film production * vertical drawing * horizontal drawing * heat setting was performed like Example 1, and the biaxial

行い、厚さ $5 \mu\text{m}$ の二軸配向フィルムを得た。得られたフィルムは、耐電圧および高温時の CR 値に優れ、しかも溶融押出時の重合度低下率も小さいものであった。実施例 3 実施例 1において作成したポリエステル (A) を用いて、押出機により、ジエチルホスフェートとモノエチルホスフェートのモル比が 1:1 の混合物を添加しつつ溶融押出を行い、チップ化して 0.190 重量% リン化合物含有マスターバッチ (c) を作成した。このポリエステルの (η) は 0.66 であった。得られたマスターバッチ (c) をポリエステル (A) で 10 倍に希釈してブレンドした後、実施例 1 と同様に乾燥・溶融製膜・縦延伸・横延伸・熱固定を行い厚さ $5 \mu\text{m}$ の二軸配向フィルムを得た。得られたフィルムは、耐電圧および高温 CR 値共に優れており、溶融押出時の重合度低下率も小さいものであった。

[0021]

実施例 4

実施例 1において作成したポリエステル (A) を用いて、押出機により、トリエチルホスファイトを添加しつつ溶融押出を行ない、チップ化して 0.225 重量% リン化合物含有マスターバッチ (d) を作成した。このポリエステルの (η) は 0.68 であった。得られたマスターバッチ (c) をポリエステル (A) で 10 倍に希釈してブレンドした後、実施例 1 と同様に乾燥・溶融製膜・縦延伸・横延伸・熱

oriented film of thickness 5 micro-m was obtained.

The obtained film was excellent in a withstand voltage and CR value at the time of high temperature, and, moreover, the rate of a degree of polymerization reduction at the time of the melting extrusion was also small.

Polyester (A) prepared in Example 3 Example 1 is used. Melting extrusion is performed with an extruder, while adding the mixture of the molar ratio 1:1 of a diethyl phosphate and a monoethyl phosphate. It chip-sized and the phosphorus compound containing masterbatch (c) was prepared 0.190 weight%.

((eta)) of this polyester was 0.66.

The obtained masterbatch (c) was diluted and blended 10 times by polyester (A). After that, the dry * melting film production * vertical drawing * horizontal drawing * heat setting was performed like Example 1, and the biaxial oriented film of thickness 5 micro-m was obtained.

The obtained film is excellent in a withstand voltage and high temperature CR value.

The rate of a degree of polymerization reduction at the time of the melting extrusion was also small.

[0021]

Example 4

Melting extrusion is performed, while adding a triethyl phosphite with an extruder using polyester (A) prepared in Example 1. It chip-sized and the phosphorus compound containing masterbatch (d) was prepared 0.225 weight%.

((eta)) of this polyester was 0.68.

The obtained masterbatch (c) was diluted and blended 10 times by polyester (A). After that, a dry * melting film production * vertical drawing * horizontal drawing * heat setting is performed like Example 1. The biaxial oriented film of thickness 5 micro-m was obtained.

The obtained film is excellent in a withstand voltage and high temperature CR value.

The rate of a degree of polymerization

固定を行い、厚さ $5 \mu\text{m}$ の二軸配向フィルムを得た。得られたフィルムは耐電圧および高温 CR 値共に優れており、溶融押出時の重合度低下率も小さいものであった。

【0022】

実施例 5

実施例 1において作成したポリエスチル (A) およびマスター バッチ (a) を用いて、実施例 1 と同様にブレンドし乾燥した。これを押出機に供し、溶融製膜を行って、厚さ約 1mm の未延伸シートを得た。この際に、キャスティングは 40°C に保持されたドラム上へ、特開平 1-152031 号公報に記載のブレード状電極を用いて、静電密着法により溶融シートをドラムへ密着させつつ行った。得られた未延伸フィルムを、110°C に調節したテフロン樹脂ロールに接触させ予熱した後、赤外線ヒーターを照射しつつ周速差のあるロール間で 3.0 倍縦方向に延伸した。次いでこのフィルムをテンターに導き、125°C で 3.6 倍横方向に延伸し、さらに同一テンター内において 240°C で 30 秒間熱固定を施し、厚さ $100 \mu\text{m}$ の二軸配向フィルムを得た。得られたフィルムは、耐電圧および高温時の体積固有抵抗が大きく、また溶融押出時の重合度低下率も少ないものであつた。

【0023】

比較例 1

実施例 1において作成したマス

reduction at the time of the melting extrusion was also small.

【0022】

Example 5

Using polyester (A) and the masterbatch (a) which were prepared in Example 1, it blended like Example 1 and it dried. This is used for to an extruder.

The melting film production was performed and the unoriented sheet with a thickness of about 1 mm was obtained.

In this case, casting went, making the Unexamined Japanese Patent 1- gazette of number 152031 contact the melting sheet to a drum by the electrostatic contact method to the drum lifting maintained at 40 degree C using the blade-like electrode of a description.

The Teflon resin roll adjusted at 110 degree C was made to contact the obtained unstretched film, and it was pre-heated. After that, it drew to the vertical direction 3.0 times between the rolls with a circumferential speed difference, irradiating an infrared rays heater.

Subsequently this film is led to a tenter and it draws in a horizontal direction 3.6 times at 125 degree C.

Furthermore the heat setting during 30 seconds is given at 240 degree C in the same tenter.

The biaxial oriented film of thickness 100 micro-m was obtained.

The obtained film had the withstand voltage and the large volume resistivity at the time of high temperature, and the rate of a degree of polymerization reduction at the time of the melting extrusion was also few.

【0023】

Comparative Example 1

The masterbatch (a) prepared in Example 1

ターバッチ (a) をポリエスチル (A) で 20 倍に希釈してブレンドした後、実施例 1 と同様に乾燥・溶融製膜・縦延伸・横延伸・熱固定を行って、厚さ 5 μm の二軸配向フィルムを得た。得られたフィルムは、P/Ti が 1.0 以下であるため、耐電圧および高温 CR 値が低い。比較例 2 実施例 1 において作成したマスターバッチ (a) をポリエスチル (A) で 2.6 倍に希釈してブレンドした後、実施例 1 と同様に乾燥・溶融製膜・縦延伸・横延伸・熱固定を行って、厚さ 5 μm の二軸配向フィルムを得た。得られたフィルムは、リン化合物の添加量が多過ぎるため、フィルムの固有粘度が低いものであった。比較例 3 実施例 1 において作成したポリエスチル (A) のみを使用して、実施例 5 と同様に溶融製膜・縦延伸・横延伸・熱固定を行い、厚さ 5 μm の二軸配向フィルムを得た。得られたフィルムは、リン化合物が添加されていないため、耐電圧および体積固有抵抗が低くなつており、また溶融押出時の重合度低下率も大きいものであった。以上、得られた結果をまとめて下記表 1 および表 2 に示す。

【0024】

【表 1】

was diluted and blended 20 times by polyester (A). After that, the dry * melting film production * vertical drawing and horizontal drawing * heat setting was performed like Example 1, and the biaxial oriented film of thickness 5 micro-m was obtained.

Since P/Ti is 1.0 or less, the obtained film has a withstand voltage and low high temperature CR value.

The masterbatch (a) prepared in Comparative Example 2 Example 1 was diluted and blended 2.6 times by polyester (A). After that, the dry * melting film production * vertical drawing * horizontal drawing * heat setting was performed like Example 1, and the biaxial oriented film of thickness 5 micro-m was obtained.

The obtained film has the excessive additional amount of a phosphorus compound. Therefore, the intrinsic viscosity of a film was low.

Only polyester (A) prepared in Comparative Example 3 Example 1 is used.

The melting film production * vertical drawing * horizontal drawing * heat setting was performed like Example 5, and the biaxial oriented film of thickness 5 micro-m was obtained.

Since the phosphorus compound is not added, as for the obtained film, the withstand voltage and the volume resistivity are low.

Moreover the rate of a degree of polymerization reduction at the time of the melting extrusion was also large.

As mentioned above, the obtained result is collectively shown in following Table 1 and Table 2.

【0024】

【Table 1】

	チタン元素 含有量 (ppm)	P/Ti	重合度の 低下率 (%)	耐電圧 (V/ μ A)	CR値 ($\Omega \cdot F$)	
					25°C	125°C
実施例1	50	1.3	23	420	6.0×10^4	7.2×10^3
〃 2	50	1.3	23	415	6.0×10^4	7.0×10^3
〃 3	50	1.3	23	415	6.0×10^4	6.5×10^3
〃 4	50	1.3	23	410	6.0×10^4	4.9×10^3
比較例1	50	0.65	29	385	6.0×10^4	9.8×10^3
〃 2	50	5.0	31	410	6.0×10^4	7.2×10^3

[0025]

[0025]

【表2】

	チタン元素 含有量 (ppm)	P/Ti	重合度の 低下率	耐電圧 (V/ μ A)	体積固有抵抗 (Ωcm)	
					25°C	125°C
実施例5	50	1.3	24	210	1.0×10^{10}	2.3×10^{10}
比較例3	50	0	27	185	1.0×10^{10}	1.5×10^{10}

[0026]

[0026]

【発明の効果】

本発明のフィルムは、重合度が低下することなく、優れた電気特性を有するものであり、コンデンサー用および電気絶縁体用フィルムとして極めて有用であり、その工業的価値は高い。

[EFFECT OF THE INVENTION]

The film of this invention has the excellent electrical property, without degree of polymerization reducing.

It is extremely useful as the object for condensers, and a film for electrical insulators.

The industrial value is high.

DERWENT TERMS AND CONDITIONS

Derwent shall not in any circumstances be liable or responsible for the completeness or accuracy of any Derwent translation and will not be liable for any direct, indirect, consequential or economic loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation by any customer.

Derwent Information Ltd. is part of The Thomson Corporation

Please visit our home page:

"WWW.DERWENT.CO.UK" (English)
"WWW.DERWENT.CO.JP" (Japanese)